

INTERNET ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116784

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08J 5/00

(21)Application number : 09-277637

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 09.10.1997

(72)Inventor : OBUCHI SEIJI

WATANABE TAKAYUKI

NAKADA TOMOYUKI

AIHARA HISASHI

KITAHARA YASUHIRO

SUZUKI KAZUHIKO

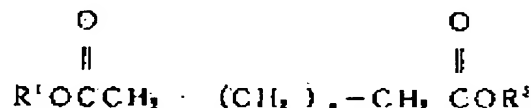
AJIOKA MASANOBU

(54) MOLDING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid resin molding having both transparency and crystallinity (heat resistance).

SOLUTION: There is provided a polylactic acid resin molding containing a polylactic acid resin (A) and at least one impact modifier (B) selected from the group consisting of compounds represented by the formula (wherein R1 and R2 are each a 1-30C saturated or unsaturated hydrocarbon group and is a linear or branched hydrocarbon group; and n is an integer of 1-4), containing 85.0-93.9 wt.%, based on the total amount of components A and B, component A and 15.0-6.1 wt.% component B and having transparency and heat resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116784

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

C 0 8 J 5/00

C F J

C 0 8 J 5/00

C F J

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-277637

(22) 出願日 平成9年(1997)10月9日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 中田 智之

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

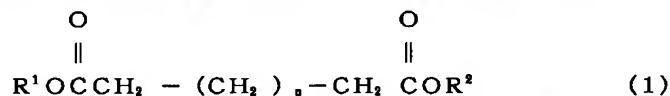
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 ポリ乳酸系樹脂 (A) と、一般式 (1) で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤 (B) を含有するポリ乳酸系樹脂成形体であって、前記ポリ乳酸系樹脂 (A) と前記耐衝撃性改良

剤 (B) の合計重量を基準として、前記ポリ乳酸系樹脂 (A) を 85.0 ~ 93.9 重量%、及び、前記耐衝撃性改良剤 (B) を 15.0 ~ 6.1 重量% 含有し、かつ、耐衝撃性及び耐熱性を併有することを特徴とするポリ乳酸系樹脂成形体。



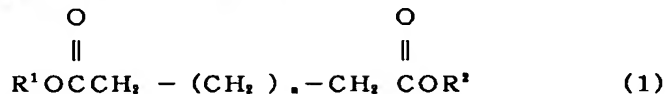
(一般式 (1) において、R¹、R² は、炭素原子数 1 ~ 30 の飽和、不飽和炭化水素で、直鎖状、分岐状の炭化水素基であり、n は、1 ~ 4 の整数である。)

【効果】 耐衝撃性と結晶性 (耐熱性) とを同時に有する、ポリ乳酸系樹脂成形体を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸系樹脂（A）と、一般式（1）

【化 1】で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤（B）を含有するポリ乳酸系樹脂成形体であって、前記ポリ乳酸系樹脂（A）と前記耐衝撃性改良剤（B）の合計重量を基準として、前記ポリ乳

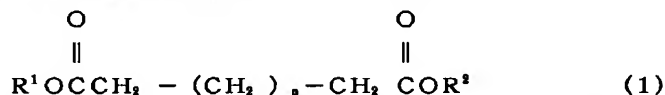


（一般式（1）において、 R^1 、 R^2 は、炭素原子数 1～30 の飽和、不飽和炭化水素で、直鎖状、分岐状の炭化水素基であり、 n は、1～4 の整数である。）

【請求項 2】 ポリ乳酸系樹脂が、ポリ乳酸、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体、ポリ乳酸ブロックとポリカプロン酸ブロックを有する共重合体からなる群から選択された少なくとも一種である請求項 1 に記載したポリ乳酸系樹脂成形体。

【請求項 3】 一般式（1）【化 1】で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤（B）が、ジイソデシルアジペートである請求項 1 又は 2 に記載したポリ乳酸系樹脂成形体。

【請求項 4】 耐衝撃性が、アイソット衝撃強度が $4 \sim 30 \text{ kg f cm} / \text{cm}^2$ であることと等価である、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載したポリ乳酸系樹脂成形体。



（一般式（1）において、 R^1 、 R^2 は、炭素原子数 1～30 の飽和、不飽和炭化水素で、直鎖状、分岐状の炭化水素基であり、 n は、1～4 の整数である。）

【請求項 7】 熱処理方法が、ポリ乳酸系樹脂組成物を一旦熔融した後、ポリ乳酸系樹脂組成物の結晶化開始温度から結晶化終了温度迄の温度範囲に保温された金型内に充填し結晶化させることを特徴とする、請求項 6 に記載した製造方法。

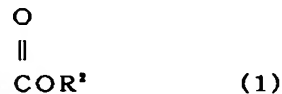
【請求項 8】 熱処理方法が、ポリ乳酸系樹脂組成物の熔融物を、金型内で冷却固化して非晶性成形体を得た後、その成形体をポリ乳酸系樹脂（A）のガラス転移温度から融点迄の温度範囲で結晶化することを特徴とする、請求項 6 に記載した製造方法。

【請求項 9】 ポリ乳酸系樹脂が、ポリ乳酸、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体、ポリ乳酸ブロックとポリカプロン酸ブロックを有する共重合体からなる群から選択された少なくとも一種である、請求項 6 乃至 8 の何れかに記載した製造方法。

【請求項 10】 一般式（1）【化 2】で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤（B）が、ジイソデシルアジペートである請求項 6 乃至 9 の何れかに記載した製造方法。

酸系樹脂（A）を 85.0～93.9 重量%、及び、前記耐衝撃性改良剤（B）を 15.0～6.1 重量%含有し、かつ、耐衝撃性及び耐熱性を併有することを特徴とするポリ乳酸系樹脂成形体。

【化 1】



【請求項 5】 耐熱性が、ピカット軟化温度が $100 \sim 160^\circ\text{C}$ であることと等価である、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載したポリ乳酸系樹脂成形体。

【請求項 6】 ポリ乳酸系樹脂（A）と、一般式（1）

【化 2】で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤（B）を含有するポリ乳酸系樹脂成形体の製造方法であって、前記ポリ乳酸系樹脂（A）と前記耐衝撃性改良剤（B）の合計重量を基準として、前記ポリ乳酸系樹脂（A）を 85.0～93.9 重量%、及び、前記耐衝撃性改良剤（B）を 15.0～6.1%含有するポリ乳酸系樹脂組成物を成形するに際し、成形時又は成形後に熱処理することを特徴とする、耐衝撃性及び耐熱性を併有することを特徴とするポリ乳酸系樹脂成形体の製造方法。

【化 2】



【請求項 11】 耐衝撃性が、アイソット衝撃強度が $4 \sim 30 \text{ kg f cm} / \text{cm}^2$ であることと等価である、請求項 6 乃至 10 の何れかに記載した製造方法。

【請求項 12】 耐熱性が、ピカット軟化温度が $100 \sim 160^\circ\text{C}$ であることと等価である、請求項 6 乃至 11 の何れかに記載した製造方法。

【請求項 13】 請求項 6 乃至 12 の何れかに記載した製造方法により得られた、耐衝撃性と耐熱性を併有するポリ乳酸系樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸系樹脂（A）と、特定の化学構造を有する耐衝撃性改良剤（B）を含有するポリ乳酸系樹脂成形体であって、前記ポリ乳酸系樹脂（A）と前記耐衝撃性改良剤（B）の合計重量を基準として、前記ポリ乳酸系樹脂（A）を 85.0～93.9 重量%、及び、前記耐衝撃性改良剤（B）を 15.0～6.1 重量%含有し、かつ、透明性及び耐熱性を併有することを特徴とするポリ乳酸系樹脂成形体及びその製造方法に関する。

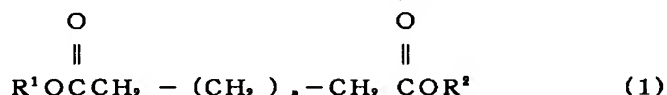
【0002】

【従来の技術】最近、汎用プラスチックは使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解さ

れないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留し、また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起きている。

【0003】これに対し、熱可塑性で分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸のようなポリヒドロキシカルボン酸や、ポリブチレンサクシネートのような脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導される脂肪族アルカノエート等の脂肪族ポリエステル等が開発されている。これらのポリマーの中には、動物の体内で数カ月から1年以内に100%分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有していることから、医療用材料や汎用樹脂の代替物として需要が大きいことが予想される。

【0004】このような背景の中、生分解性ポリマーは汎用樹脂代替えとして期待されている。しかし、汎用樹脂が使用されている用途には、例えば、ボトル、耐衝撃フィルムやシート、杭、食器、トレイ、ゴルフティー等が挙げられ、このような用途には、耐熱性と耐衝撃性を併有するものが要求される。残念ながら生分解性ポリマーの中には、耐熱性と耐衝撃性を満足する物は無いのが実情である。



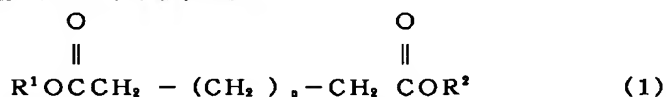
(一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は、炭素原子数1～30の飽和、不飽和炭化水素で、直鎖状、分岐状の炭化水素基であり、 n は、1～4の整数である。)

【2】ポリ乳酸系樹脂が、ポリ乳酸、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体、ポリ乳酸ブロックとポリカブロン酸ブロックを有する共重合体からなる群から選択された少なくとも一種である【1】に記載したポリ乳酸系樹脂成形体。

【0009】【3】一般式(1)【化3】で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤(B)が、ジイソデシルアジベートである【1又は2】に記載したポリ乳酸系樹脂成形体。

【4】耐衝撃性が、アイソット衝撃強度が4～30 k g f c m / c m²であることと等価である、【1】乃至【3】の何れかに記載したポリ乳酸系樹脂成形体。

【0010】【5】耐熱性が、ピカット軟化温度が1



(一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は、炭素原子数1～30の飽和、不飽和炭化水素で、直鎖状、分岐状の炭化水素基であり、 n は、1～4の整数である。)

【7】熱処理方法が、ポリ乳酸系樹脂組成物を一旦溶

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、特に結晶化させる事で高い耐熱性を示すポリ乳酸系ポリマーについて、耐熱性と耐衝撃性を併有する成形体の製造方法を開発することを課題とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ある特定の化合物をポリ乳酸系樹脂に添加し、成形時又は成形後に、成形体を結晶化させることにより、耐衝撃性と耐熱性を併有する成形体を得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の【1】～【13】に記載した事項により特定される。

【0007】【1】ポリ乳酸系樹脂(A)と、一般式(1)【化3】で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤(B)を含有するポリ乳酸系樹脂成形体であって、前記ポリ乳酸系樹脂(A)と前記耐衝撃性改良剤(B)の合計重量を基準として、前記ポリ乳酸系樹脂(A)を85.0～93.9重量%、及び、前記耐衝撃性改良剤(B)を15.0～6.1重量%含有し、かつ、耐衝撃性及び耐熱性を併有することを特徴とするポリ乳酸系樹脂成形体。

【0008】

【化3】



00～160℃であることと等価である、【1】乃至【4】の何れかに記載したポリ乳酸系樹脂成形体。

【6】ポリ乳酸系樹脂(A)と、一般式(1)【化4】で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤(B)を含有するポリ乳酸系樹脂成形体の製造方法であって、前記ポリ乳酸系樹脂(A)と前記耐衝撃性改良剤(B)の合計重量を基準として、前記ポリ乳酸系樹脂(A)を85.0～93.9重量%、及び、前記耐衝撃性改良剤(B)を15.0～6.1%含有するポリ乳酸系樹脂組成物を成形するに際し、成形時又は成形後に熱処理することとを特徴とする、耐衝撃性及び耐熱性を併有することを特徴とするポリ乳酸系樹脂成形体の製造方法。

【0011】

【化4】



融した後、ポリ乳酸系樹脂組成物の結晶化開始温度から結晶化終了温度迄の温度範囲に保温された金型内に充填し結晶化させることを特徴とする、【6】に記載した製造方法。

【0012】[8] 熱処理方法が、ポリ乳酸系樹脂組成物の溶融物を、金型内で冷却固化して非晶性成形体を得た後、その成形体をポリ乳酸系樹脂(A)のガラス転移温度から融点迄の温度範囲で結晶化することを特徴とする、[6]に記載した製造方法。

【9】ポリ乳酸系樹脂が、ポリ乳酸、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体、ポリ乳酸ブロックとポリカブロン酸ブロックを有する共重合体からなる群から選択された少なくとも一種である、[6]乃至[8]の何れかに記載した製造方法。

【0013】[10] 一般式(1) [化4]で表される化合物群から選択された少なくとも一種の耐衝撃性改良剤(B)が、ジソデシルアジペートである[6]乃至[9]の何れかに記載した製造方法。

【11】耐衝撃性が、アイゾット衝撃強度が4~30 kgfcm/cm²であることと等価である、[6]乃至[10]の何れかに記載した製造方法。

【12】耐熱性が、ピカット軟化温度が100~160℃であることと等価である、[6]乃至[11]の何れかに記載した製造方法。

【13】[6]乃至[12]の何れかに記載した製造方法により得られた、耐衝撃性と耐熱性を併有するポリ乳酸系樹脂成形体。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【ポリ乳酸系樹脂】本発明において、ポリ乳酸系樹脂とは、ポリ乳酸、乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマー（例えば、乳酸とグリコール酸のコポリマー、乳酸とカブロン酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリカブロン酸のブロックコポリマー等）、乳酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー（例えば、乳酸とブタンジオールとコハク酸及びアジピン酸のコポリマー、乳酸とエチレングリコール及びブタンジオールとコハク酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー等）、及びそれらの混合物を包含する。又、混合物の場合、相溶化剤を含有してもよい。ポリ乳酸系樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等の架橋剤で架橋されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【0015】本発明のポリ乳酸系樹脂において、ポリ乳酸、特にポリ-L-乳酸、ポリカブロン酸、特にポリ-ε-カブロン酸、ポリ乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブ

ロン酸のブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブロン酸のブロックコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマーが好ましい。

【0016】[脂肪族ヒドロキシカルボン酸] 本発明においてポリ乳酸系樹脂を構成する脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。また脂肪族ヒドロキシカルボン酸が不斉炭素を有する場合、L体、D体、及びその混合物、すなわち、ラセミ体であってもよい。

【0017】[脂肪族二価カルボン酸及びその無水物] 本発明においてポリ乳酸系樹脂を構成する脂肪族多価カルボン酸の具体例としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びその無水物等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

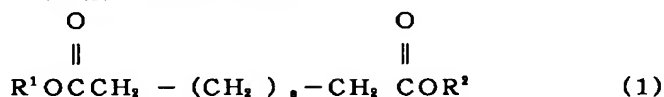
【0018】[脂肪族二価アルコール] 本発明においてポリ乳酸系樹脂を構成する脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0019】[多糖類] 多糖類の具体例としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム、等、及びこれらの誘導体が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセルロースが好的に用いられる。これらは、一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0020】[ポリ乳酸系樹脂の分子量] 本発明において使用する脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸系樹脂の分子量は、目的とする用途、例えば包装材及び容器などの成形体にした場合に、実質的に充分な機械物性を示すものであれば、その分子量は、特に制限されない。ポリ乳酸

系樹脂の分子量としては、一般的には、重量平均分子量として、1～500万が好ましく、3～300万がより好ましく、5～200万がより好ましく、7～100万がさらに好ましく、9～50万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が500万より大きい場合、取扱いが困難となったり不経済となったりする場合がある。本発明において使用するポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量及び分子量分布は、その製造方法において、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系の溶媒の脱水の程度等の反応条件を適宜選択することにより所望のものに制御することができる。

【0021】〔ポリ乳酸系樹脂の製造方法〕本発明の脂肪族ポリエステルは、特に制限されない。例えば、ポリ乳酸及び構造単位に乳酸を有するポリ乳酸系樹脂の製造方法の具体例としては、特開平6-65360号に開示されている方法を参考した、後述の製造例2に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、あるいは脂肪



(一般式(1)において、R¹、R²は炭素原子数1～30の飽和、不飽和炭化水素で、直鎖状、分岐状の炭化水素基であり、nは、1～4の整数である。)

本発明方法における脂肪酸エステル類の具体例としては、ジメチルアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソブチルアジベート、ジブチルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジブチルジグリコールアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等があげられる。特に、ジイソデシルアジベートが好ましい。

【0024】〔耐衝撃性改良剤の添加量〕本発明方法における耐衝撃性改良剤の添加量は、ポリ乳酸系樹脂に対し、6.1～15.0重量%になるように添加でき、好ましくは、6.5～13重量%、さらに好ましくは7.0～11.0重量%である。6.1重量%未満だと、耐衝撃性の改善効果が不十分となる場合があり、逆に15重量%を超えると、耐熱温度が低下したり軟らかくなったりする等、外観や物性(剛性)に著しい変化を来す場合がある。

【0025】〔無機添加剤〕本発明の製造方法により製造する成形体には、成形体の耐衝撃性を損なわない限り、結晶化速度の向上、耐熱性の向上、機械物性の向上、耐ブロッキング性の向上等の諸物性を改善するために無機添加剤を添加することもできる。無機添加剤の具体例としては、例えば、タルク、カオリナイト、SiO₂、クレ-、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、

族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。構造単位に乳酸を有するポリ乳酸系樹脂の製造方法の他の参考例としては、例えば、特開平7-173266号に開示されている方法を参考した、後述の製造例3～6に示すような方法が挙げられる。すなわち、少なくとも2種類のポリ乳酸系樹脂のホモポリマーを重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させる方法である。ポリ乳酸の製造方法の他の具体例としては、例えば、米国特許第2,703,316号に開示されている方法を参考にした、後述の製造例1に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

【0022】〔耐衝撃性改良剤〕本発明で用いられる耐衝撃性改良剤としては、一般式(1)〔5〕で示される脂肪酸エステル類である。

【0023】

〔化5〕

硫酸バリウム等が挙げられるが、成形体の耐衝撃性を損なわないように適宜、条件(添加量、粒子サイズ)を選択する必要がある。

【0026】本発明の製造方法において、成形時の金型内での結晶化や生成した成形体の熱処理による結晶化などの成形加工時の結晶化速度をさらに向上させることを目的とした場合、SiO₂成分を10重量%以上含む結晶性の無機物が好ましく、具体的には、タルクTM-30(富士タルク社製)、カオリンJP-100(土屋カオリン社製)、NNカオリンクレ- (土屋カオリン社製)、カオリナイトASP-170(富士タルク社製)、カオリンUW(エンゲルハード社製)、タルクRF(富士タルク社製)等が挙げられる。この場合、粒径が小さく、樹脂と熔融混練した場合に凝集することなく良好に分散するものが好適に用いられる。

【0027】〔無機添加剤の添加量〕無機添加剤の添加量は、添加剤の種類にもよるが、一般に成形体の耐熱性と耐衝撃性を極端に損なわない量を添加する事ができる。本発明の製造方法により製造する成形体には、さらに、成形体の耐衝撃性を損なわない限り、各種エラストマー(SBR、NBR、SBS型3元ブロック共重合体熱可塑性エラストマー等)や添加剤(可塑剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤)、フィラー(耐衝撃性コア/シェル型粒子、インパクトモディファイアー等)、顔料(メタリック顔料、パール顔料)を目的や用途に応じて適宜使用することができる。

【0028】〔成形加工法〕

〈混合・混練・捏和〉;本発明において、ポリ乳酸系樹脂と一般式(1)〔化5〕で示される耐衝撃性改良剤を、混合・混練・捏和してポリ乳酸系樹脂組成物を製造する方法は、公知公用の混練技術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を混合させたり、又、さらに押出機等を用いて熔融したポリマーに液注入させながら混練させる方法を採用することができる。

【0029】〈成形〉;以下に、本発明の目的とする耐衝撃性と耐熱性を併有する成形体を製造する方法について説明する。本発明は、前述したポリ乳酸系樹脂樹脂組成物を成形時、又は成形後に結晶化させる事で、耐衝撃性と耐熱性を併有する成形体を製造する方法である。成形方法としては、一般に射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸等の通常の方法が挙げられるが、本発明で示す樹脂組成物においては、いずれの成形方法にも適応でき、何ら制限はない。本発明では、ポリ乳酸系樹脂組成物を、成形時、又は成形後において、成形体を何らかの方法(例えば、熱処理)で結晶化させる必要がある。その具体例としては、例えば、成形時に該組成物の熔融物を金型内に充填し、金型内でそのまま結晶化させる方法(以下、金型内結晶化法という)、及び該組成物の非晶性の成形体を熱処理する方法(以下、後結晶化法という)を挙げることができる。この金型内結晶化法及び後結晶化法では、成形体を結晶化する際の最適の温度条件は異なる。

【0030】① 金型内結晶化法における結晶化の温度条件

金型内結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物の示差走査熱量分析における降温時の結晶化開始温度から、結晶化終了温度までの温度範囲が好ましく、結晶化ピークの頂点付近の温度がより好ましい。結晶化開始温度より高い温度では、結晶化速度が著しく小さくなり、生産性、操作性が悪くなったり、さらには結晶化しなくなり、目的とする成形体を得られない場合があり、逆に結晶化終了温度より低い温度では結晶化速度が著しく小さく、目的とする成形体を得られない場合がある。この方法では、金型内の保持時間は、該組成物によっても異なるが、金型内で、成形体が十分に結晶化するにたる時間以上であれば、特に制限はない。

【0031】② 後結晶化法における結晶化の温度条件
一方、後結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物のガラス転移温度(T_g)から融点(T_m)までの温度範囲、より好ましくは($T_g + 5^\circ\text{C}$)から($T_m - 20^\circ\text{C}$)、さらに好ましくは($T_g + 10^\circ\text{C}$)から($T_m - 30^\circ\text{C}$)最も好ましくは($T_g + 15^\circ\text{C}$)から($T_m - 40^\circ\text{C}$)までの温度範囲がよい。設定温度が T_m より高い場合は、短時間で結晶化させても耐衝撃性を損ねたり、形状が歪んだりする場合があり、さらに

長時間加熱すると融解する場合がある。逆に T_g より低い温度では、結晶化速度が著しく小さく、目的とする耐熱性の成形体を得られない場合がある。この方法では成形体を熱処理する時間は、組成物により異なるが、成形体が十分に結晶化するに足る時間以上であれば、特に制限されない。

〈耐衝撃性と耐熱性を併有する成形体を製造する方法の態様〉;以下に、本発明に係る、成形体に耐衝撃性と耐熱性を同時に付与することができる成形体の成形方法の態様を説明する。

【0032】① 射出成形 (金型内結晶化法)

射出成形(金型内結晶化法)においては、例えば、後述する製造例2で得られたポリ乳酸に耐衝撃性改良剤を添加した組成物のペレットの熔融物を、結晶化開始温度から結晶化終了温度の温度範囲内に保持された金型内に充填し保持することにより、本発明で目的とする耐衝撃性と耐熱性を併有する成形体を成形することができる。

【0033】② 射出成形 (後結晶化法)

射出成形(後結晶化法)においては、例えば、上記①に示したペレットを用いて金型温度 20°C で成形して得られた非晶性な成形体を、 $T_g(55^\circ\text{C})$ から $T_m(165^\circ\text{C})$ の温度範囲内の雰囲気下に保持したり、又は適当な熱媒体と接触させることにより、本発明で目的とする耐衝撃性と耐熱性を併有する射出成形体を成形することができる。

【0034】③ 押出成形 (後結晶化法)

押出成形(後結晶化法)においては、例えば、上記①に示したペレットを、一般的なTダイ押出成形機で成形した非晶性のフィルムやシートを、 $T_g(55^\circ\text{C})$ から $T_m(165^\circ\text{C})$ の範囲内に保持されたオープン(加熱炉)中や温水中に連続的に通過させ熱処理したり、あるいはバッチ的に熱処理したりすることにより、本発明で目的とする耐衝撃性と耐熱性を併有するシートやフィルムを成形することができる。

【0035】④ ブロー成形 (後結晶化法)

ブロー成形(後結晶化法)においては、上記①に示したペレットを、一般的なブロー成形機で熔融して金型に充填することにより非晶性な予備成形体を得た後、得られた予備成形体をオープン(加熱炉)中で加熱した後に、 $T_g(55^\circ\text{C})$ から $T_m(165^\circ\text{C})$ の範囲内に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることにより、本発明で目的とする耐衝撃性と耐熱性を併有するブローボトルを成形することができる。ここで、圧力空気として、高温[例えば、室温(25°C)以上から $T_m(165^\circ\text{C})$ 以下の温度]のものをを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【0036】⑤ 真空成形・真空圧空成形(金型内結晶化法)

上記③と同様な方法により成形した非晶性なフィルムを、一般的な真空成形機により、結晶化開始温度から結

晶化終了温度の範囲内に保持された金型内で真空成形又は真空圧空成形することにより、本発明で目的とする耐衝撃性と耐衝撃を併有する成形体を成形することができる。ここで、圧力空気として、高温【例えば、室温（25℃）以上から T_m （165℃以下の温度）のものを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【0037】⑥ 真空成形・真空圧空成形（耐熱性フィルムの真空成形）

上記③と同様な方法により成形した耐熱性のフィルムを、真空圧空成形することにより、本発明で目的とする耐衝撃性と耐熱性を併有する成形体を成形することができる。以上のような成形方法により成形して得られた本発明のポリ乳酸系樹脂成形体は、耐衝撃性と耐熱性を併有する。

【0038】本発明において、ポリ乳酸系樹脂成形体が耐衝撃性であるということは、アイソット衝撃試験（ASTM D256）における測定値が、4～30 kg f cm/cm²（ノッチ付き）である事を意味する。本発明において、ポリ乳酸系樹脂成形体が耐熱性であるということは、ピカット軟化点測定（ASTM D1525）において、測定温度が100～160℃であることを意味する。本発明の製造方法により、アイソット衝撃強度が4～30 kg f cm/cm²（ノッチ付き）、且つピカット軟化点が100～160℃である、耐衝撃性と耐熱性を併有するポリ乳酸系樹脂成形体が得られる。

【0039】本発明の耐衝撃性と耐熱性及び分解性を有するポリ乳酸系樹脂成形体は、公知、公用の成形法で得られる射出成形品、フィルム、袋、チューブ、シート、カップ、ボトル、トレー、糸等を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠等に関して何ら制限はない。具体的には、本発明の成形体は、食品包装用袋、食器やフォーク及びスプーン等の食品用の容器やトレイ、乳製品や清涼飲料水及び酒類等用のボトル、ラップフィルム、化粧品容器、シート、フィルム、漂白剤用の容器、液体洗剤類用のボトル、医療器具や医療材料用の容器や包装材、医薬品用容器や包装材、つり糸、魚網、農業用品の容器や包装材及びカプセル、肥料用の容器や包装材及びカプセル、種苗用の容器や包装材及びカプセル、農園芸用フィルム、製品包装用フィルム、等に用いることができる。

【0040】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例等を示し、本発明を詳述する。なお、本出願の明細書における合成例、実施例、比較例、態様等の記載は、本発明の内容の理解を支援するための説明であって、その記載は本発明の技術的範囲を狭く解釈する根拠となる性格のものではない。

【0041】A. 製造例

実施例及び比較例において使用するポリ乳酸系樹脂の製造方法を以下に示す。なお、文中に部とあるのはいずれ

も重量基準である。また、重合体の平均分子量（重量平均分子量 M_w ）はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

① 装置 : 島津LC-10AD

② 検出器 : 島津RID-6A

③ カラム : 日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5

④ 溶媒 : クロロホルム

⑤ 濃度 : 1%

⑥ 注入量 : 20 μ l

【0042】〔製造例1〕〈;ポリマーA（ポリレーラクタイド）の製造〉;

レーラクタイド100重量部及びオクタン酸第一錫0.01部と、ラウリルアルコール0.03部を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管及びガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーをストランド状に抜き出してペレット化し、レーラクタイドのホモポリマー（ポリマーA）を得た。収率は78%、重量平均分子量 M_w は、13.6万であった。

【0043】〔製造例2〕〈;ポリマーB（ポリレー乳酸）の製造〉;

Dien-Starkトラップを設置した100リットルの反応器に、90%レー乳酸10kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い、重量平均分子量14.6万のポリ乳酸の溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、白色粉末のポリ乳酸6.1kg（収率85%）を得た。このポリ乳酸（ポリマーB）の重量平均分子量 M_w は、14.5万であった。

【0044】〔製造例3〕〈;コポリマーC（ポリブチ

レンサクシネート／ポリ乳酸共重合体)の製造>:

1, 4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g)金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱撹拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻るようし、130℃/17mmHgで49時間撹拌した。その反応マスを600のクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール(以下IPAと略す)溶液(HCl濃度0.7wt%)で0.5時間スラッシングし(3回)、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート(以下PSBと略す)を得た。このポリマーの重量平均分子量Mwは、11.8万であった。得られたポリブチレンサクシネート40.0gに、製造例2と同様な方法で得られたポリ乳酸160.0g(重量平均分子量Mwは2.0万)、ジフェニルエーテル800g)金属錫0.7gを混合し、再び130℃/17mmHgで20時間脱水縮合反応を行った。反応終了後、製造例2と同様に後処理を行い、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー188g(収率94%)を得た。このポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー(コポリマーC)の重量平均分子量Mwは14.0万であった。

【0045】[製造例4] <コポリマーD(ポリブチレンサクシネート／ポリ乳酸共重合体)の製造>:

ポリブチレンサクシネート20.0g(重量平均分子量Mwは11.8万)、ポリ乳酸180.0g(重量平均分子量Mwは10.0万)を用いた他は、製造例3と同様な方法で行った結果、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー(コポリマーD)を得た。収率は94%、重量平均分子量Mwは14.2万であった。

【0046】[製造例5] <コポリマーE(ポリカプロン酸／ポリ乳酸共重合体)の製造>:

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカプロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリカプロン酸(重量平均分子量Mwは15.0万)を得た。次に得られたポリカプロン酸20.0gとポリ乳酸180.0g(重量平均分子量Mwは10.0万)を用い製造例4と同様な方法で行い、ポリカプロン酸とポリ乳酸とのコポリマー(コポリマーE)を得た。収率は92%、重量平均分子量Mwは15.3万であった。

【0047】B. 評価方法

【物性の評価】製造例1～5で得たポリ乳酸系樹脂組成物を用いて製造した成形体の物性の評価条件は、以下のとおりである。

① 耐衝撃性

(1) アイゾット衝撃試験

ASTM D-256に従い、衝撃強度を測定した。

(2) ボトルの実用耐衝撃試験

容積の80%の水を入れたボトルを、床上の厚さ1cmの鉄板に、1.2mの高さから垂直に落下させた時のボトルの破損状態を観察した。

(3) 落球衝撃強度

JIS K-7124に順じ、鉄球をフィルムに落下させフィルムの破壊する確率が50%になった時の衝撃エネルギー値[鉄球の重さ(kg)*高さ(cm)]を求めた。

② 結晶化度

X線回折装置(理学電機製、Rint1500型)にて成形後の試験片を測定し、得られたチャートの結晶ピーク面積の総面積に対する比率を求めた。

③ 耐熱性 [ビカット軟化温度(ASTM-D1525)]

荷重1kgfの条件で成形後の試験片を測定。

④ 結晶化開始温度、結晶化終了温度

示差走査熱量分析装置(島津製作所製、DSC-50)にて成形体を一旦熔融した後、10℃/minの条件下で降温した時の結晶化ピークが認められた温度を結晶化開始温度、結晶化ピークが認められなくなった温度を結晶化終了温度とした。

⑤ ガラス転移温度(Tg)、融点(Tm)

示差走査熱量分析装置(島津製作所製、DSC-50)にて成形体を10℃/minの条件下で升温した時のゴム状に変わる点をガラス転移点(Tg)、融解ピークの頂点を融点(Tm)とした。

【0048】C. 実施例及び比較例

以下の実施例において、成形体を熱処理している場合、金型内結晶化操作で降温時に結晶化している場合は、降温時の結晶化開始温度以下から結晶化終了温度以上である範囲内に設定し、又成形後熱処理操作で升温時に結晶化している場合は、ガラス転移温度以上から融点以下である温度範囲内に設定した。

【0049】[実施例1(射出成形)] 製造例2で得られたポリ乳酸93重量部、耐衝撃性改良剤としてジソデシルアジベート7重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてベレット化した。該ベレットを日本製鋼所製JSW-75射出成形機、シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、設定温度30℃の金型に充填し、冷却時間は30秒として1.0mm厚の透明なASTMの試験片を得た。得られた試験片の耐衝撃性(アイゾット衝撃強度)は3kgfcm/cm²、結晶化度は0%、耐熱性(ビカット軟化点)は55℃であった。この試験片を乾燥機中で120℃/10minで熱処理した。得られた試験片の耐衝撃性(アイゾット衝撃強度)は14kgfcm/cm²、結晶化度42%、耐

熱性は150℃であった。結果を表-1〔表1〕に示す。

【0050】〔実施例1-2～1-5〔射出成形〕〕ポリマーの種類、耐衝撃性改良剤の種類と添加量を表-1〔表1〕に示すように変更した以外は、実施例1-1と同様にして行い、それぞれ得られた試験片の耐衝撃性、結晶化度、耐熱性を測定した。結果を表-1〔表1〕に示す。

【0051】〔比較例1-1～1-5〔射出成形〕〕ポリマーの種類、耐衝撃性改良剤の添加量を変更した他は、実施例1と同様な方法で行った。得られた試験片の耐衝撃性（アイソット衝撃強度）は3kgf/cm²、結晶化度は0%、耐熱性は59℃であった。この試験片を乾燥機中で120℃/10minで熱処理した時の耐衝撃性は3kgf/cm²、結晶化度は43%、ピカット軟化点は150℃であった。結果を表-1〔表1〕に示す。

【0052】〔実施例2-1〔ブロー成形〕〕ポリマーとして製造例2で得られたポリ乳酸、耐衝撃性改良剤としてジイソデシルアジベート7重量%をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを射出ブロー成形機（日精ASB機械製、ASB-50）、シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、設定温度20℃の金型（A）に充填、冷却時間は30秒、2.0mm肉厚の予備成形体（有底バリソン）を得た。得られたバリソンを加熱炉中にてバリソン温度を120℃に加熱し、さらに温度を120℃に保持した金型（B）に入れ、圧力空気の圧力4kgf/cm²の条件下で、たて倍率2倍、よこ倍率2倍にし、内容積500mlの容器を得た。結晶化度は45%、耐熱性は

150℃であった。得られたボトル（厚み0.5mm）の実用耐衝撃試験を行ったが、割れることなく何の変化もなかった。

【0053】〔比較例2-1〔ブロー成形〕〕耐衝撃性改良剤（ジイソデシルアジベート）を除いた以外は、実施例2と同様な方法で行った。結晶化度は43%、耐熱性は150℃であった。得られた容器（厚み0.5mm）の実用耐衝撃試験を行った結果、ボトルは破損した。

〔実施例3-1〔押出成形〕〕ポリマーとして製造例1で得られたポリ乳酸、耐衝撃性改良剤としてジイソデシルアジベート5重量%をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてペレット化した。該ペレットをTダイ50mmφ押出機（フロンティア製、ダイ幅400mm）シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、ダイ温度185℃にて透明な0.1mm厚のフィルムを得た。このフィルムの落球衝撃強度は2cm・kg、結晶化度は0%であった。さらに、このフィルムを熱風乾燥機（温度100℃、滞留時間2min）に連続して通過させて熱処理した。結晶化度は40%であった。また、得られたフィルムの落球衝撃強度は、23cm・kgであった。

【0054】〔比較例3-1〔押出成形〕〕耐衝撃性改良剤のジイソデシルアジベートを除いた他は、実施例3-1と同様な方法で行った。結晶化度は38%であった。得られたシートの落球衝撃強度は、2cm・kgであった。

【0055】

〔表1〕

表-1 実施例1-1～1-5

		実 施 例				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
ポリマー種類		A	B	C	D	E
耐衝撃性改良剤の添加量(wt%)		12	10	8	8	7
熱の 処理 前	結晶化度 (℃)	0	0	0	0	0
	耐熱性 (℃)	55	55	50	52	54
	耐衝撃性(kgcm/cm ²)	3	3	3	3	3
熱の 処理 後	結晶化度 (℃)	40	43	40	37	35
	耐熱性 (℃)	150	150	125	145	145
	耐衝撃性(kgcm/cm ²)	18	20	18	17	15

【注】 耐衝撃性改良剤・・・ジイソデシルアジベート

【0056】

【表2】

表-2 比較例1-1~1-5

		比較例				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
ポリマー種類		A	B	D	E	F
耐衝撃性改良剤の添加量(wt%)		0	0	0	0	0
熱の 処物 理性 前	結晶化度 (℃)	0	0	0	0	0
	耐熱性 (℃)	59	59	53	54	57
	耐衝撃性(kgcm/cm ²)	3	3	3	3	3
熱の 処物 理性 後	結晶化度 (℃)	40	43	40	37	35
	耐熱性 (℃)	150	150	125	145	145
	耐衝撃性(kgcm/cm ²)	3	3	3	3	3

【注】 耐衝撃性改良剤・・・ジイソデシルアジペート

【0057】 性)とを同時に有する、ポリ乳酸系樹脂成形体を提供することができる。

【発明の効果】 本発明により、耐衝撃性と結晶性（耐熱

フロントページの続き

(72)発明者 相原 久
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 北原 泰広
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 和彦
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 味岡 正伸
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内